

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3058342号
(P3058342)

(45)発行日 平成12年 7 月 4 日 (2000. 7. 4)

(24)登録日 平成12年 4 月 21 日 (2000. 4. 21)

(51)Int.Cl.7

識別記号

F I

C 0 1 B 33/12

C 0 1 B 33/12

C

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平2-310734
(22)出願日 平成 2 年11月16日 (1990. 11. 16)
(65)公開番号 特開平4-182309
(43)公開日 平成 4 年 6 月 29 日 (1992. 6. 29)
審査請求日 平成 9 年11月12日 (1997. 11. 12)

(73)特許権者 999999999
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町四丁目 1 番 8 号
(73)特許権者 999999999
株式会社トクヤマ
山口県徳山市御影町 1 番 1 号
(72)発明者 ボール ラグ
福岡県久留米市野中町703 サザンコー
ト久留米
(72)発明者 坂田 勘治
福岡県筑紫野市大字二日市304番地の 1
(72)発明者 國武 豊吾
福岡県粕屋郡志免町桜丘 1-19-3
(74)代理人 999999999
弁理士 小倉 亘

審査官 関 美祝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質シリカ薄膜の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】二分子膜形成能を有するカチオン型の両親媒性物質の展開液を基板上に展開した後、前記基板上の液膜から溶媒を除去することによって前記両親媒性物質の多層二分子膜薄膜を調製し、シリカ化合物を含有する溶液に前記多層二分子膜薄膜を接触させ、次いで前記多層二分子膜薄膜を抽出除去することを特徴とする多孔質シリカ薄膜の製造方法。

【請求項 2】シリカ化合物の溶液に接触させた後、両親媒性物質の多層二分子膜薄膜を更に酸に接触させ、再びシリカ化合物の溶液に接触させる処理を 1 回又は複数回繰り返し行うことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質シリカ薄膜の製造方法。

【請求項 3】二分子膜形成能を有するカチオン型の両親媒性物質にラジカル重合性モノマーを添加した展開液を

2

基板上に展開し、前記基板上の液膜から溶媒を除去することによってラジカル重合性モノマーを含有する両親媒性物質の多層二分子膜薄膜を調製した後、前記ラジカル重合性モノマーを重合して二次元的に架橋した超薄層ポリマーを含む多層二分子膜複合薄膜を形成し、シリカ化合物を含有する溶液を前記多層二分子膜複合薄膜に接触させ、次いで前記多層二分子膜複合薄膜を焼却除去することを特徴とする多孔質シリカ薄膜の製造方法。

【請求項 4】シリカ化合物を含有する溶液に接触させた後、重合したラジカル重合性モノマーを含有する両親媒性物質の多層二分子膜薄膜を更に酸に接触させ、再びシリカ化合物の溶液に接触させる処理を 1 回又は複数回繰り返し行うことを特徴とする請求項 3 記載の多孔質シリカ薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

[産業上の利用分野]

本発明は、ナノメートルレベルの超薄膜からなる多層構造の多孔質シリカ薄膜を製造する方法に関する。

[従来技術]

ケイ酸ソーダから作製された多孔質のシリカゲル、ホウケイ酸ガラスの分相性を利用した方法やゾルゲル法等により作製された多孔質ガラス、層状ポリケイ酸塩等のシリカ関連化合物は、その多孔質構造を利用し物質分離、触媒担体等の分野で使用されている。

物質分離や触媒担体等の用途においては、被分離物質や反応物質の透過量を大きくすることが必要である。そこで、膜強度を維持し、しかも膜厚を薄くして膜強度を下げたフィルム状薄膜に製膜することが要求される。更に、薄膜の細孔構造に起因する作用を効果的に発揮させる上で、細孔構造をナノメートルレベルで制御することが要求される。

しかし、従来のシリカ関連化合物原料は、その多くが粉末状であるため薄膜化し難く、造粒して粒状、板状、塊状等に成形した状態で使用されている。

たとえば、シリカを薄膜化する代表的なゾルゲル法においては、アルコキシシラン物質の加水分解溶液を基板上に塗布し、加熱処理等によってゲルコーティング膜を形成することにより、シリカ薄膜を作製している。ところが、ゾルゲル法でシリカ薄膜を製造する場合、薄膜形成時に溶媒の蒸発やシロキサン結合(Si-O-Si)の生成による架橋反応に伴って体積収縮が生じる。そのため、クラックが発生し易く、得られた薄膜が脆い構造をもつ。この点から、フィルム状の薄膜を製造することは、現実的には非常に難しい。

また、基板や支持膜等を使用する場合、コーティング膜と基板等との密着性や、膜形成時の体積収縮に耐える機械的強度が基板、支持膜等に要求されることから、基板、支持膜等の材質に制約が加わる。更に、シリカコーティング薄膜の場合、基板、支持膜等としても、得られた薄膜の目的用途から多孔体が使用される。しかし、この多孔体の細孔構造に起因し、特にサブミクロンレベルの超薄膜で、均一な膜厚をもつ薄膜が得られ難い。

また、ゾルゲル法で作製されたシリカ薄膜は三次元架橋体であるため、得られた薄膜は、無定形の細孔構造をもつものになる。

[発明が解決しようとする課題]

このように、従来の粉末を成形する方法やゾルゲル法等によるとき、物質分離や触媒担体等の目的用途に適した被分離物質や反応物質の透過量を大きくすることができるフィルム状の多孔質シリカ薄膜を製造することが困難であった。特に、膜厚をナノメートルレベルの緻密さで制御することは、不可能であった。

そこで、本発明者等は、フィルム状のシリカ薄膜の製造方法について、膜強度を維持しつつ、しかも膜抵抗を下げるため、膜厚を薄くする方法について鋭意研究し、

本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ある種の両親媒性物質が分子レベル、換言すればナノメートルレベルで高い規則性をもつ多層二分子膜薄膜を形成する性質を利用することにより、ナノメートルレベルで細孔構造を制御したシリカ薄膜を製造することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明においては、二分子膜形成能をもつ両親媒性物質の展開液を基板上に展開した後、基板上の液膜から溶媒を除去することによって両親媒性物質の多層二分子膜薄膜を調製する。そして、この多層二分子膜薄膜をシリカ化合物を含有する溶液に接触させ、多層二分子膜薄膜を鑄型として、その細孔空隙にシリカ化合物を浸透させる。次いで、必要に応じて有機溶媒で両親媒性物質を抽出除去することにより、フィルム状のシリカ薄膜を製造する。

或いは、多層二分子膜薄膜をシリカ化合物含有溶液に接触させた後、引き続き酸に接触させ、再びシリカ化合物含有溶液に接触させる処理を1回或いは複数回繰り返すことによって、所定量のシリカ化合物を浸透させることもできる。

本発明で使用される両親媒性物質は、同一分子内に極性基及び疎水基の両方を同時に有する化合物である。

極性基としては、スルホン酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、ポリアミン塩、カルボン酸塩、スルホニル塩、燐酸塩、ホスホン酸塩、ホスホニウム塩、ポリエーテル類、アルコール類、糖残基類を含むポリオール類及びこれらの基の組合せを使用することができる。しかし、シリカ化合物との反応性を考慮するとき、たとえばアンモニウム塩のようにイオン対型で、特にカチオン性残基を有するものが好ましい。

他方、疎水基としては、アルキル基、アルキルアリル基、脂環基、縮合多環基及びこれらの基の組合せを使用することができる。ただし、生体膜と同様に安定な二分子膜を形成する上では、ある特定の部分化学構造が要求される。たとえば、2本以上のアルキル長鎖、或いはアゾベンゼン、ビフェニル等の剛いセグメントを含むアルキル長鎖等である。この点、二分子膜構造を取る両親媒性物質の化学構造上の特徴及びこれによる薄膜形成能が高い理由や、代表的な化合物例等に関して、特願平1-58889号に詳しく説明しているので、ここでは省略する。

両親媒性物質の展開液は、所定量の両親媒性物質を溶媒に溶解或いは分散して調製される。溶媒としては、多くの場合、水が使用されるが、有機溶媒の使用も可能である。

展開液が展開される基板には、ガラス基板、石英板、フロロポア、グラファイト板、シリコン基板、緻密ポリマーフィルム、多孔質ポリマーフィルム等がある。基板の表面に対しては、展開液の種類に応じて親水化処理或

いは疎水化処理を施しても良い。たとえば、展開液が基板表面上の所定面積に展開されるように、基板表面の一部を親水化処理し、残りの表面部分を疎水化処理することも有効である。

基板上に展開された展開液から溶媒が除去されると、両親媒性の二分子膜薄膜が形成される。この溶媒が除去される過程で、両親媒性物質の分子集合体の規則性を確保するため、溶媒の除去を徐々に行うことが好ましい。溶媒除去の条件は、展開液の溶媒系にもよるが、水溶液系の場合の一例を示すと、室温付近の25℃、相対湿度60%に設定された恒温恒湿層内で3日間をかけて行われる。このとき、展開される基板の表面積、展開液中の両親媒性物質の濃度、展開液の液量等によって、調整される両親媒性物質の多層二分子膜薄膜の膜厚が決まり、最終的に製造されるシリカ薄膜の膜厚が決まる。

溶媒を除去した後に得られる両親媒性物質の多層二分子膜薄膜は、基板から剥がしても十分な自己支持性を保持している。しかし、操作性を考慮するとき、基板に付着したままの多層二分子膜薄膜に対して、シリカ化合物含有溶液への浸漬等の接触処理を行うことが好ましい。

本発明におけるシリカ化合物とは、主としてSi-O結合を有する化合物をいう。このシリカ化合物を含有する溶液は、両親媒性物質の多層二分子膜薄膜の有機溶媒に対する溶解性を考慮するとき、水溶液系であることが好ましい。また、シリカ化合物の溶解性を上げるために、溶液を酸性或いは塩基性に調整したシリカ化合物含有溶液を使用することもできる。本発明で使用可能なシリカ化合物としては、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ等が例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。

シリカ化合物含有溶液は、シリカ化合物の濃度が高くなるに従って粘度が高くなる。そのため、多層二分子膜薄膜を浸漬放置している間に、溶媒の蒸発に起因し溶液表面にシリカ化合物のゲル化膜が形成され、取扱いが困難になる場合がある。そこで、シリカ化合物の濃度を1~15重量%の範囲にすることが適当である。

シリカ化合物含有溶液に対する多層二分子膜薄膜の浸漬時間は、後述する多層二分子膜薄膜中の両親媒性物質とシリカ化合物とのイオン交換反応性により定まる。両親媒性物質とシリカ化合物との反応は、多層二分子膜薄膜中の両親媒性物質の種類に応じて若干の長短があるものの、多くの場合に、20℃前後の室温で1~15重量%のシリカ濃度範囲において、ほぼ12時間以内に終了する。したがって、浸漬処理は、これ以上の時間で施せば十分である。

シリカ化合物含有溶液に浸漬処理した両親媒性物質の多層二分子膜薄膜を水で洗浄し、乾燥した後、両親媒性物質の種類に応じて選択された有機溶媒を抽出剤として、両親媒性物質を抽出除去する。この処理によって両親媒性物質が除去され、ナノメートルレベルの超薄膜から

なる多層膜状のシリカ薄膜が得られる。

得られたシリカ薄膜は、後述の実施例で示すように表面積が大きく、多孔質構造をもっている。しかし、フィルムの膜厚が極めて小さなものであるため、自己支持性に欠けたり、小片化する場合がある。そこで、本発明者等は、層面内におけるシリカ薄膜の成長を促進させることによって、自己支持性のあるフィルム状のシリカ薄膜を製造する方法を検討した。その結果、シリカ化合物含有溶液に浸漬処理した両親媒性物質の多層二分子膜薄膜を、水洗・乾燥させた後、酸に接触させ、再びシリカ含有化合物の溶液に浸漬する処理を1回又は複数回繰り返す方法、或いは両親媒性の多層二分子膜薄膜を調製する展開液にラジカル重合性モノマーを添加し、このモノマーを多層二分子膜薄膜中で重合処理して調製される超薄層ポリマーを含む多層二分子膜薄膜を利用する方法等が有効であることを見出した。

たとえば、酸処理を採用する場合には、シリカ化合物含有溶液に浸漬処理した多層二分子膜薄膜を水洗及び乾燥した後、酸の気体、水溶液或いはその蒸気に接触させる処理を施す。そして、水洗及び乾燥した後、再び多層二分子膜薄膜をシリカ化合物含有溶液に浸漬する。この一連の処理を両親媒性物質の多層二分子膜薄膜に対して1回又は複数回繰り返して施し、最終的に両親媒性物質の種類に応じて選択された有機溶媒を抽出剤として両親媒性物質を抽出除去すると、ピンセット類でも十分に取扱うことができる程度に自己支持性を備えたフィルム状のシリカ薄膜が製造される。

使用される酸は、多くの場合にカチオン型の両親媒性物質の対アニオン種が塩素、臭素、ヨ素等のハロゲンアニオンであるため、そのハロゲンアニオンを含むハロゲン化水素酸が推奨される。しかし、硫酸、硝酸、リン酸、カルボン酸等の他の酸を使用することもできる。

シリカ化合物含有溶液で処理した両親媒性物質の多層二分子膜薄膜に対する接触方法としては、たとえば塩化水素酸のように酸の蒸気圧が高い場合、気体状で、或いは塩酸等の水溶液の蒸気に晒すのも効果的である。しかし、多層二分子膜薄膜を酸の水溶液に浸漬する方法が簡便で、しかも効果的である。

水溶液の酸濃度は、特に制限されるものではないが、0.1~1M程度が取扱い易さの面から好適である。この浸漬処理は、シリカ化合物含有溶液を使用した処理と同様に、0.1~1Mの濃度範囲で反応が終了する12時間以上あれば十分である。

酸処理に引き続いて行われるシリカ化合物含有溶液による処理は、前工程におけるシリカ化合物含有溶液による処理と同様な条件下で行うことができる。

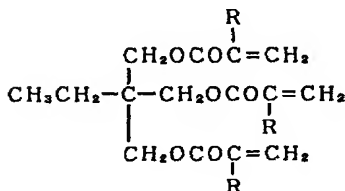
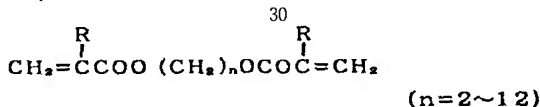
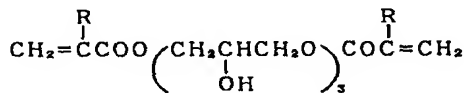
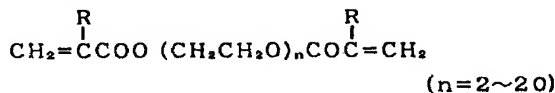
酸処理を含む一連の操作は、両親媒性物質の多層二分子膜薄膜に対して繰り返して施すことができる。このときの繰返し回数は、多層二分子膜薄膜を構成する両親媒性物質の種類によって若干異なるものの、2~5回以上で

繰返し処理の効果が飽和することがある。このように、両親媒性物質の多層二分子膜薄膜をシリカ化合物含有溶液及び酸に交互に接触処理することによって、得られたシリカ薄膜の自己支持性が向上する。

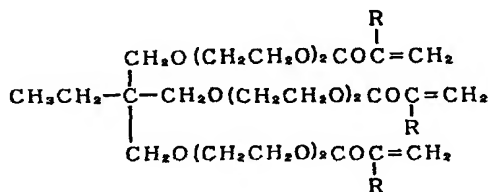
また、二分子膜形成能を有する両親媒性物質は、特願平1-58885号で示したように、ラジカル重合性モノマーを多層二分子膜薄膜内に取り込むことができる。取り込まれたラジカル重合性モノマーは、二次元的に架橋した超薄膜積層体を形成する。そこで、この超薄膜積層体を利用することによっても、自己支持性を備えたフィルム状のシリカ薄膜を製造することが可能である。

すなわち、二分子膜形成能を有するカチオン型の両親媒性物質にラジカル重合性モノマーを添加した展開液を、同様の方法によって基板上に展開した後、溶媒を蒸発させ、モノマーを含有する両親媒性の多層二分子膜薄膜を調製する。そして、多層二分子膜薄膜に含まれているラジカル重合性モノマーを、熱重合、光重合、放射線*

(多官能モノマーの例)

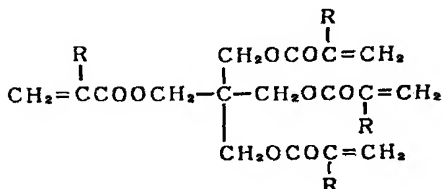
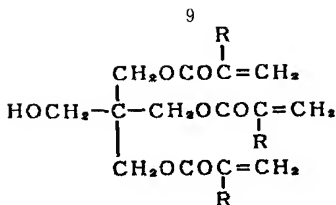


40



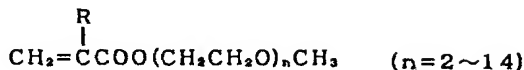
* 重合等によって重合させ、二次元的に架橋した超薄層ポリマーを含有する多層二分子膜複合薄膜を得る。この複合薄膜に対して、同様にシリカ化合物含有溶液への浸漬処理、或いは酸処理を組合せたシリカ化合物含有溶液への浸漬処理を施し、シリカ薄膜を製造する。このとき、シリカ化合物含有溶液への浸漬処理及び酸処理は、ラジカル重合性モノマーを含有しない展開液から調製された多層二分子膜薄膜と同様の条件下で行うことができる。

使用されるラジカル重合性モノマー及びこのモノマーを重合させて超薄層ポリマーを含む多層二分子膜複合薄膜を調製する方法は、特願平1-58885号で示されているが、それに拘束されることなく他のモノマー及び調製法も採用可能である。ラジカル重合性モノマーの一例を示すと、次式が多官能モノマーの単独或いは複数を共重合させて使用することもできる。なお、次式におけるRは、CH₃又はHを示す。

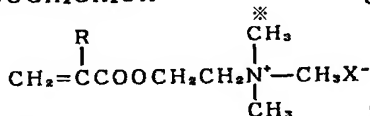
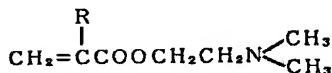


10

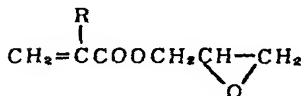
(単官能モノマーの例)



※



(X=Cℓ又はBr)



シリカ化合物含有溶液等による処理が施された多層二分子膜複合薄膜は、最終的に酸化雰囲気下での熱処理を受けてシリカ薄膜となる。具体的には、空気下或いは酸素ガス流下で多層二分子膜複合薄膜を電気炉等で300℃以上に加熱することにより、両親媒性物質及び超薄層ポリマーを焼却除去する。

【作用】

分子の両末端に極性基及び疎水基を有する両親媒性物質のうち、ある種のものは生体膜と同様の二分子膜構造を有する分子集合体を形成する。この二分子膜を形成す

40

* また、これら多官能モノマーに単官能モノマーやエチレングリコール、グリセリン等の希釈剤を混合することもできる。使用可能な単官能モノマーとしては、次のものが例示される。

る両親媒性物質は、水分散体として得られるだけでなく、両親媒性物質の水分散液を固体基板上に展開した後で、水を徐々に除くことによって透明性の自己支持性をもつフィルム状の多層二分子膜薄膜に成形できる。そして、得られたフィルム状の多層二分子膜薄膜内においても、両親媒性物質の規則的な二分子膜構造が維持されており、二次元平面性の高いラメラ構造を取ることが知られている【たとえば、Thin Solid Films, 121, L89 (1984) 参照】。これに対して、二分子膜形成能をもたない両親媒性物質、すなわち一般の界面活性剤では、自己支持性があり、且つ規則的な分子組織の構造をもつ薄膜の成形は困難である。

そこで、本発明者等は、特に二分子膜形成能を有する両親媒性物質から調製される多層二分子膜薄膜の分子レベルで高度に規則的な組織構造に着目し、両親媒性物質が作る二次元平面性の高いラメラ構造を鋳型にしてシリカ層を形成するとき、分子レベル、すなわちナノメータ

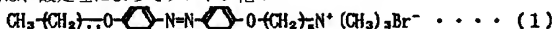
50

単位の超薄膜からなるシリカ薄膜がフィルム状で得られると考えた。ここで、親水部がイオン対型の両親媒性物質は、対イオンにイオン交換性があり、組織構造を維持しつつ容易にイオン交換する。この性質を利用して、多層二分子膜薄膜の親水部にシリカ化合物を層間化することを試みた。一般にSi-O結合からなるシリカ化合物がアニオン性であることから、両親媒性物質としては、カチオン性型を選んだ。

両親媒性物質とシリカ化合物との間のイオン交換反応は、ほぼ化学量論的に進行し、両親媒性物質の親水部層間がシリカ化合物で満たされる。そして、最終的に両親媒性物質を適当な有機溶媒で抽出除去すると、ナノメートル単位の超薄膜からなるシリカ薄膜がフィルム状で得られる。

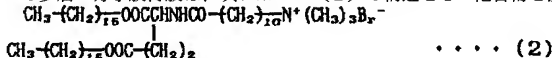
このとき、イオン交換反応によって層間化されるシリカ化合物と両親媒性物質の分子断面積等の違いに起因して、多層二分子膜薄膜の層間がシリカ化合物で十分に満たされない場合がある。このような場合、両親媒性物質を抽出した後得られるシリカ薄膜は、薄すぎるため、自己支持性がなかったり、小片化することがある。そこで、多層二分子膜薄膜の層間に多量のシリカ化合物を導入することが必要になる。

このシリカ化合物の導入のために、本発明においては、酸による処理で、多層二分子膜薄膜内にイオン交換サイトを賦活させている。イオン交換で層間導入されたアニオン性シリカ化合物は、酸処理によってプロトン化*



この両親媒性物質(1)を純水に分散させて、20mMの展開液を調製した。得られた展開液を酢酸セルロースフィルム枠で囲われたフロロポアー(以下、これを単にフロロポアーという)上に展開し、展開液をそのままの状態温度25℃、相対湿度60%の雰囲気下で3日間保持することにより、展開液中の水分を蒸発させ、自己支持性のある半透明性で黄色の多層二分子膜薄膜を得た。

作製された多層二分子膜薄膜を10重量%に希釈したケイ酸カリウム水溶液に浸漬し、12時間放置した後、水溶液から取り出した。処理後の多層二分子膜薄膜は、若干膨潤した状態を呈した。この多層二分子膜薄膜は、次い※



この両親媒性物質(2)から調製した20mM水分散展開液を、フロロポアー上に展開し、実施例1と同じ条件下で水分を蒸発させ、半透明性の多層二分子膜薄膜を作製した。

得られた多層二分子膜薄膜を10重量%に希釈したケイ酸カリウム水溶液に浸漬し、実施例1と同様に処理した。得られたシリカ薄膜は、白色の小片であった。

そこで、両親媒性物質(2)の多層二分子膜薄膜をケ

* されて中性化し、電気的に中性を保つため、多層二分子膜薄膜内に処理する酸の対アニオンが再び導入され、イオン交換サイトが賦活する。この処理を繰り返すことによって、多層二分子膜薄膜に化学量論以上の多量のシリカ化合物を層間化することができる。ただし、導入されるシリカ化合物の量には限度があって、繰返し回数に対し飽和することがある。この原因は、現段階においては定かでないが、多層二分子膜薄膜の親水部の空間的な制約が起因しているものと推察される。

10 ラジカル重合性モノマーを重合処理して調製された超薄層ポリマーを含む両親媒性物質の多層二分子膜複合薄膜においては、両親媒性物質のみから調製した多層二分子膜薄膜に比較して、同程度の高い規則性をもつ両親媒性物質の組織構造が形成されている。このことは、Che m. Lett., p2059-2062 (1989) に示されているように、X線回折等の実験結果から明らかである。また、超薄層ポリマーを含む多層二分子膜複合薄膜を使用した場合には、超薄層ポリマーがイオン交換で導入されたシリカ化合物のバインダーとして作用し、酸化処理中のシリカ化合物の層平面成長性を促進するものと推察される。

[実施例]

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。

一実施例1ー

二分子膜形成能を有する両親媒性物質として、次式

(1)の構造をもつ化合物を使用した。

※ 純水で十分洗浄し乾燥した後、メタノール溶媒に浸漬することによって両親媒性物質(1)を抽出除去した。

30 得られたシリカ薄膜は、若干脆さがある白色透明な膜厚約10μmのフィルムであった。このシリカ薄膜を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、その微細構造は、ナノメートルオーダーの超薄膜からなる多層膜構造であった。また、窒素吸着量から求めたシリカ薄膜の表面積は、260m²/gであった。

一実施例2ー

二分子膜形成能をもつ両親媒性物質として、次式

(2)の構造をもつ化合物を使用した。

イ酸カリウム水溶液に浸漬した後、0.2Mの臭化水素酸水溶液に12時間浸漬処理し、再びケイ酸カリウム水溶液に12時間浸漬する操作を3回繰り返し、最終的にメタノール溶液で両親媒性物質(2)を抽出除去した。その結果、十分に自己支持性のあるフィルム状を呈し、膜厚が約30μmのシリカ薄膜が得られた。

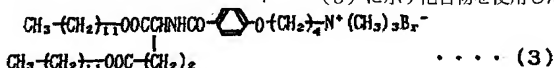
このシリカ薄膜の断面をSEMで調査したところ、第1図に示すように数ナノメートル単位の超薄膜がシリカ薄膜

のフィルム面に平行に並んだ多層膜構造が観察された。また、窒素吸着量から求めた表面積は、 $210\text{m}^2/\text{g}$ であった。

* 一実施例 3 -

二分子膜形成能をもつ両親媒性物質として、次式

(3) に示す化合物を使用した。



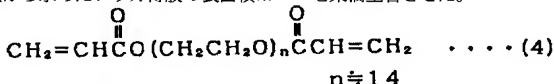
この両親媒性物質 (3) から調製した50mMの水分分散液を開液を、フロロポアー上に展開し、実施例 1 と同様にして水分を蒸発させ、半透明性で白色の多層二分子膜薄膜を得た。

作製された多層二分子膜薄膜に対して、実施例 2 のケイ酸カリウムに代えて、ケイ酸ナトリウムの10重量%水溶液を使用し、0.2Mの臭化水素酸水溶液と交互に12時間ごとに浸漬する処理を4回繰り返して、最後にメタノール溶媒で両親媒性物質 (3) を抽出除去した。得られたシリカ薄膜は、自己支持性をもつ白色のフィルム状であった。また、窒素吸着量から求めたシリカ薄膜の表面積※

※は、 $200\text{m}^2/\text{g}$ であった。

一実施例 4 -

両親媒性物質 (2) を純水に分散させた20mM水分分散液10に、両親媒性物質 (2) と等モル量の2官能モノマー (4) 及び重合開始剤として2官能モノマー (4) に対して2モルの4 (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル (2-ヒドロキシエトキシ-2-プロピル) ケトンを含む展開液を調整した。この展開液をフロロポアー上に展開し、実施例 1 と同様に水分を蒸発させた後、超高圧水銀ランプで紫外線照射して2官能モノマー (4) を架橋重合させた。



作製された透明フィルム状の多層二分子膜複合薄膜を実施例 1 と同様にケイ酸カリウム水溶液に浸漬処理した。そして、純水で洗浄し乾燥させた後、箱型電気炉に投入し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 500°C に10時間放置した。

得られたシリカ薄膜は、十分に自己支持性があり、半透明のフィルム状を呈していた。このシリカ薄膜の表面積は $170\text{m}^2/\text{g}$ で若干低い傾向にあったが、SEMによるフィルム断面の観察ではナノメータオーダ超薄膜からなる多層膜構造が認められた。

一比較例 -

アルコキシシランを出発原料としたゾルゲル法によって、シリカ薄膜を調製した。すなわち、エタノール50重量部に対し、20重量部のアルコキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 及び加水分解用として10重量部の0.05N希塩酸水溶液を加え、1分間攪拌した後、ガラスシャーレ上に展開して放置した。展開液は、1昼夜後に溶媒のほとんどが蒸発し、無色透明な非常に脆いシリカ薄片となった。その断面をSEMで観察したところ、第2図に示すように特徴のない微細構造をもつものであった。また、窒素吸着量

から求めた表面積も、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下の低い値を示した。

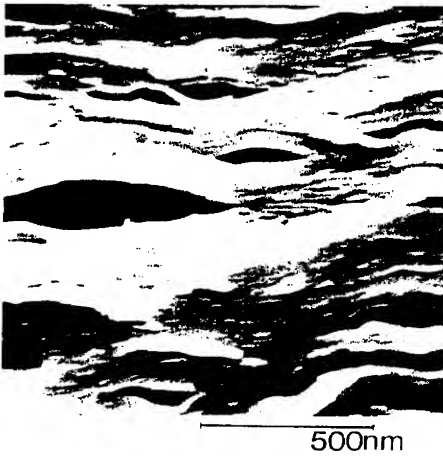
【発明の効果】

以上に説明したように、本発明においては、両親媒性物質が形成する二分子膜集合体の特異な構造を利用し、多層二分子膜薄膜の層間にシリカ化合物を含有させた後、両親媒性物質を適宜の溶媒で抽出除去している。このようにして作製されたシリカ薄膜は、両親媒性物質の多層二分子膜構造を鋳型として形成されたものであるため、ナノメータオーダで構造制御され、非常に表面積の大きなものとなる。また、自己支持性を備えているため、シリカ薄膜の取扱いも容易である。したがって、このシリカ薄膜を物質分離膜、触媒担体等として使用する

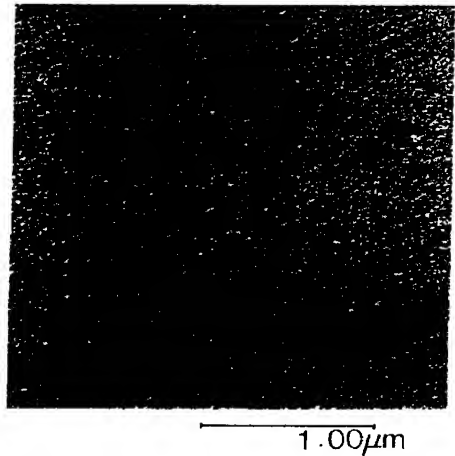
【図面の簡単な説明】

第1図は実施例 2 で作製されたシリカ薄膜の多層構造を示すSEM写真であり、第2図は比較例のゾルゲル法によって作製されたシリカ薄膜の特徴のない緻密な構造を示すSEM写真である。

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C01B 33/12 - 33/193